

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08141355 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 06 . 96**

(51) Int. Cl. **B01D 53/28**
B01J 20/02

(21) Application number: **06283175**

(22) Date of filing: **17 . 11 . 94**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **SHIOJI NAOTAKE**
OKAMURA KAZUHIRO

(54) COMPOSITION OF DEHUMIDIFYING MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a composition of a dehumidifying material which has excellent water retaining functions, e.g. liquid absorption scaling factor, liquid absorption rate, etc.

CONSTITUTION: This composition of a dehumidifying

material contains 100 pts. by wt. of a deliquescent inorganic substance and 10-100 pts. by wt. cross-linked polymer and has 5 or higher dehumidifying index defined as a product of the liquid absorption scaling factor and the liquid absorption speed of the cross-linked polymer to an aqueous calcium chloride-saturated solution.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-141355

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B01D 53/28

B01J 20/02

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-283175

(22)出願日 平成6年(1994)11月17日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 塩路 尚武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72)発明者 岡村 一弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

(54)【発明の名称】除湿材組成物

(57)【要約】

【目的】 吸液倍率および吸液速度等の保水性能に優れた除湿材組成物を提供することである。

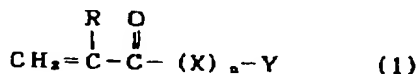
【構成】 除湿材組成物は、潮解性無機物質100重量部と架橋重合体10～100重量部とを含み、飽和塩化カルシウム水溶液に対する前記架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積で定義される除湿指数が5以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】潮解性無機物質100重量部と架橋重合体10～100重量部とを含み、飽和塩化カルシウム水溶液に対する前記架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積で定義される除湿指数が5以上である除湿材組成物。

【請求項2】前記架橋重合体が、一般式(1)

【化1】



(但し、Rは水素原子またはメチル基；Xは全オキシアルキレン基に対するオキシエチレン基のモル分率が50モル%以上である炭素数2～4のオキシアルキレン基；Yは炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基または炭素数1～9のアルキル基1～3個を置換基として有するオキシアルキルフェニル基；nは平均で3～100の数である。)で表される(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)20～100重量%と、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)と共重合可能な単量体

(B)80～0重量%(但し、(A)と(B)との合計量は100重量%である。)とからなる単量体成分を重合して得られる重合体である、請求項1に記載の除湿材組成物。

【請求項3】前記架橋重合体は架橋剤としてポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを用いて前記単量体成分を重合して得られる重合体である、請求項2に記載の除湿材組成物。

【請求項4】前記架橋重合体は重合系の曇点未満の温度で重合を開始して得られる重合体である、請求項2または3に記載の除湿材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、除湿材組成物、特に潮解性無機物質と架橋重合体とを含む除湿材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】家庭用の防湿剤として、シリカゲル、モレキュラーシーブ、アルミナ、活性炭、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン、塩化リチウム等が使用されている。中でも塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン、塩化リチウム等の潮解性無機物質は吸湿すると液状化してそれらの飽和水溶液となる。そのために、潮解性無機物質は通常容器に入れて、押入れ、タンス等の除湿のために使用される。しかし、物を出し入れする時に容器が倒れる等すると、潮解性無機物質の飽和水溶液は容器からこぼれて、物を汚染することがある。

【0003】また、除湿剤として、湿気を通すが潮解性無機物質の飽和水溶液を通さないシートを使用した容器に潮解性無機物質を閉じ込めたものが知られている。し

かし、このような除湿剤でも使用中にシートが破損すると潮解性無機物質の飽和水溶液が容器から洩れてしまう。上記の問題を改善するものとして、特公昭60-28531号公報および特開昭61-200835号公報には、潮解性無機物質と保水剤とを併せて使用し、飽和水溶液を保水剤に吸収させる技術が開示されている。また、これらを改良したものとして、特開平5-220327号公報には、潮解性無機化合物と、吸水性樹脂および無機多孔質粒子とからなる除湿剤が開示されている。

10 【0004】しかしながら、潮解性無機物質と保水剤とを併用する従来例では、いずれの場合でも、保水剤の耐塩性が悪く保水性能(吸液倍率および吸液速度)が十分ではないため、保水剤がゲル化しても液たれ等が発生し、保水剤が潮解性無機物質の飽和水溶液を吸収するのに時間がかかる。また、液たれを防止するためには多量の保水剤を使用すると、除湿剤全体が高高くなり除湿剤を入れるための大きな容器が必要になる。

【0005】

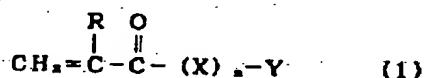
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、吸液倍率および吸液速度等の保水性能に優れる除湿材組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の除湿材組成物は、潮解性無機物質100重量部と架橋重合体10～100重量部とを含み、飽和塩化カルシウム水溶液に対する前記架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積で定義される除湿指数が5以上である。前記架橋重合体が、一般式(1)

【0007】

30 【化2】



【0008】(但し、Rは水素原子またはメチル基；Xは全オキシアルキレン基に対するオキシエチレン基のモル分率が50モル%以上である炭素数2～4のオキシアルキレン基；Yは炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基または炭素数1～9のアルキル基1～3個を置換基として有するオキシアルキルフェニル基；nは平均で3～100の数である。)で表される(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)20～100重量%と、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)と共重合可能な単量体(B)80～0重量%(但し、(A)と(B)との合計量は100重量%である。)とからなる単量体成分を重合して得られる重合体であると好ましい。

【0009】前記架橋重合体は架橋剤としてポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを用いて前記単量体成分を重合して得られる重合体であると好ましい。前記架橋重合体は重合系の曇点未満の温度で重合を開始

して得られる重合体であると好ましい。

以下に、本発明の除湿材組成物を詳細に説明する。

【0010】本発明の除湿材組成物に含まれる潮解性無機物質は、無機物質で、且つ潮解性を有するものであれば特に限定はない。潮解性無機物質としては、たとえば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化マグネシウム、塩化マンガン、五酸化リン等が挙げられる。その中でも、安価で潮解力が高い、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウムが好ましい。これらは1種だけを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0011】本発明の除湿材組成物には架橋重合体が含まれる。飽和塩化カルシウム水溶液に対する前記架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積で定義される除湿指数は5以上である。本発明の架橋重合体の吸液倍率は、ティーバッグに架橋重合体を秤取し、飽和塩化カルシウム水溶液（濃度：45重量%）に5時間浸漬した後の重量を測定し、下記の式に従って算出される。

【0012】吸液倍率 = (B - C) / A

A：秤取した架橋重合体の重量（g）

B：吸液後のティーバッグを含めた全重量（g）

C：空試験におけるティーバッグを含めた全重量（g）

吸液倍率は、単位重量の架橋重合体当たりの吸液の程度を見る指標であり、吸液倍率が高いほど多くの液を吸収することができる。

【0013】本発明の架橋重合体の吸液速度は、容量100mlのガラスビーカーに飽和塩化カルシウム水溶液（濃度：45重量%）50gとスターラーチップ（長さ：4cm）とを入れ、攪拌しながら架橋重合体粉末20gを添加し、ゲル化するまでの時間（秒）を測定し、吸液速度はこの時間（秒）の逆数として定義される。吸液速度は、架橋重合体の吸液の速さの程度を見る指標であり、吸液速度が高いほど液を速やかに吸収することができる。

【0014】本発明の架橋重合体の除湿指数は5以上であり、除湿指数が大きいほど保水性能に優れている。除湿指数が5以上であると、少なくとも吸液倍率と吸液速度とのバランスが優れており、急激な湿度変化があっても迅速に追従することができ、液たれはなく、長期間にわたって使用することが可能になる。従って除湿指数は個々の除湿材組成物の保水性能を比較する場合に重要な指数である。除湿指数が5未満で吸液倍率が高く吸液速度が遅い架橋重合体を使用すると、急激な湿度変化に追従できなくなり、液たれがおこる。逆に、除湿指数が5未満で吸液倍率が低く吸液速度が速い架橋重合体を使用すると、すぐに架橋重合体が飽和に達してしまい長期間にわたって使用することはできなくなる。

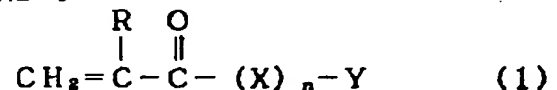
【0015】架橋重合体の除湿指数が10以上であると、保水性能がさらに優れるようになり、液たれはほと

んどなく、さらに長期間にわたって使用することが可能になるため好ましい。本発明の除湿材組成物は、潮解性無機物質100重量部と架橋重合体10～100重量部とを含んでいる。潮解性無機物質100重量部に対して架橋重合体が10重量部未満であると、急激な湿度変化に追従できなくなり、湿度が低くても性能が短時間で劣化する。また、100重量部を超えて架橋重合体を用いても、配合量に見合った性能の向上は見られない。

【0016】本発明の除湿材組成物に含まれる架橋重合体は、除湿指数が5以上であれば、特に限定はないが、架橋重合体として、たとえば、一般式（1）

【0017】

【化3】



【0018】（但し、Rは水素原子またはメチル基；Xは全オキシアルキレン基に対するオキシエチレン基のモル分率が50モル%以上である炭素数2～4のオキシアルキレン基；Yは炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基または炭素数1～9のアルキル基1～3個を置換基として有するオキシアルキルフェニル基；nは平均で3～100の数である。）で表される（メタ）アクリル酸エステル系単量体（A）20～100重量%と、前記（メタ）アクリル酸エステル系単量体（A）と共重合可能な単量体（B）80～0重量%（但し、（A）と（B）との合計量は100重量%である。）とからなる単量体成分を重合して得られる重合体を使用すると、吸液倍率および吸液速度等の保水性能が一層優れ、しかも容易に入手できるため好ましい。

【0019】（メタ）アクリル酸エステル系単量体

（A）は、前記一般式（1）で表される末端に疎水性炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体であり、たとえば、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ベンジルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは1種だけを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0020】単量体（B）としては特に制限はなく、広い範囲の単量体を使用することができる。単量体（B）として、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロト

ン酸またはそれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物、完全中和物等の不飽和モノカルボン酸系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸またはそれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物、完全中和物等の不飽和ジカルボン酸系単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル（メタ）アクリレート、スルホエチルマレミド、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸またはそれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物、完全中和物等の不飽和スルホン酸系単量体；（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、 ϵ -ブチル（メタ）アクリルアミド等のアミド系単量体；（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソブレンオール）、ポリエチレングリコールモノイソブレンオールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレンオールエーテル、3-メチル-2-ブテン-1-オール（ブレンオール）、ポリエチレングリコールモノブレンオールエーテル、ポリプロピレングリコールモノブレンオールエーテル、2-メチル-3-ブテン-2-オール（イソブレンアルコール）、ポリエチレングリコールモノイソブレンアルコールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレンアルコールエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリセロールモノアリルエーテル、ビニルアルコール等の水酸基含有不飽和単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のカチオン性単量体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル系単量体；（メタ）アクリルアミドメタンホスホン酸、（メタ）アクリルアミドメタンホスホン酸メチルエステル、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等含リン単量体等を挙げることができる。中でも、安価で（メタ）アクリル酸エステル系単量体（A）と共重合性に優れた不飽和モノカルボン酸系単量体および不飽和スルホン酸系単量体が高い除湿指数の架橋重合体を得られるため特に好ましい。

【0021】（メタ）アクリル酸エステル系単量体

（A）と（メタ）アクリル酸エステル系単量体（A）と共重合可能な単量体（B）との共重合比率は、（A）20～100重量%と、（B）80～0重量%することが

必要である。（A）の共重合比率が20重量%未満であると、得られた架橋重合体の除湿指数が小さくなる傾向にある。好ましい共重合比率は（A）40～90重量%、（B）60～10重量%である。（A）の共重合比率が90重量%を超えると、吸液倍率が低下する傾向があり、用途によっては使用が困難なことがある。

【0022】重合に使用される溶媒としては特に制限はなく、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、水性媒体等が使用できる。中でも、水性媒体を使用するのが好ましい。前記水性媒体とは、水、または、水と水に溶解可能な無機溶媒または有機溶媒との混合溶媒を意味する。水に溶解可能な有機溶媒としては、たとえば、炭素数1～4のアルコール、低級ケトン系溶媒等を挙げることができる。

【0023】架橋重合体は架橋剤を併用して単量体成分を重合して得られるものでもよい。架橋剤としては、たとえば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、N、N-メチレンビスアクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル等の1分子中にエチレン系不飽和基を2個以上有する化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物等を挙げることができる。これらは1種だけを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0024】中でも架橋剤として、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートが、除湿速度が速く、除湿指数が高い架橋重合体を得られるため好ましい。ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート中のエチレンオキシドの付加モル数は、4～100モルが好まし

く、架橋効率の観点からは5~50モルが特に好ましい。

【0025】ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート以外の架橋剤を使用する場合でも、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを全単量体1モルに対して0.0005~0.02モル併用するのが好ましい。また、全架橋量としては、全単量体1モルに対して0.0005~0.02モルとするのが好ましい。全架橋量が0.0005モル未満であると、重合中または重合終了後に得られる架橋重合体の含水ゲルの解砕性が悪くなり、乾燥後の架橋重合体の可溶分が増加する傾向がある。全架橋量が0.02モルを超えると、架橋重合体の吸液倍率が低下する傾向がある。

【0026】架橋重合体は重合系の曇点未満の温度で重合を開始して得られる重合体であると好ましい。曇点は重合に使用するモノマーの種類、組成、モノマー濃度、溶媒の種類等により変化する。たとえば、(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)としてメトキシポリエチレングリコール(EO付加モル数:9)メタアクリレートと、共重合可能な単量体(B)としてアクリル酸ナトリウムとを使用し重合溶媒として水単独を用いた場合の曇点は以下のように条件によって異なる。つまり、重合系における(A)と(B)との合計モノマー濃度が50重量%で一定の場合、(A)が40重量%で(B)が60重量%の時は31℃であり、また、(A)が80重量%で(B)が20重量%の時は53℃である。曇点はこのようにモノマーの組成比によって異なった値となる。

【0027】また、モノマー組成として、(A)と(B)とが共に50重量%の時、重合系における(A)および(B)のモノマー濃度が30重量%の場合は59℃であり、(A)および(B)のモノマー濃度が50重量%の場合は34℃である。また、(A)および(B)のモノマー濃度が60重量%の場合は20℃である。このように曇点はモノマー濃度によっても異なった値となる。さらに、(A)および(B)の種類を変更した場合、溶媒の種類、組成を変更した場合には曇点も変わる。曇点は種々の条件によって変化するが、重合系が一定であれば一義的に決まる。曇点以上の温度で重合を開始すると、得られた架橋重合体の耐塩性、吸液倍率が共に低くなり、可溶分も増加する傾向がある。更に不都合なことは、重合中または重合終了後に重合容器に含水ゲルが付着し、除去が困難なため作業性が著しく低下する。また、ゲルの解砕性が極端に悪くなり、製造効率が低下する。それに対して、曇点未満の温度で重合を開始すると、耐塩性に優れ、吸液倍率が高く、除湿指数の高い架橋重合体を得られる。また、可溶分含量が少なく、安全性の高い架橋重合体を効率的に製造することができる。重合系の曇点が高い場合は、70℃以下の温度で重合を開始させると得られる架橋重合体の可溶分が少なくなるため好ましい。

【0028】曇点未満の温度で重合を開始した後は直ちに重合熱または加熱によって曇点以上の温度で重合を継続させることは可能であるが、全単量体に対して1モル%以上の単量体を曇点未満の温度で重合させるのが好ましい。単量体成分の重合は、任意の重合容器を使用して行われ、重合容器の種類について特に制限はない。使用される重合容器としては、たとえば、特開昭57-34101号公報に記載されている双腕型ニーダーを好ましいものとして挙げるができる。

【0029】重合時に重合開始剤を使用してもよく、その種類については特に制限はない。重合開始剤としては、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノパレリン酸等の水溶性アゾ化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸等の有機過酸化物系；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4'-ジメチルパレロニトリル)等の油性アゾ化合物等を挙げるができる。また、これらの重合開始剤の分解を促進する目的で還元剤を併用することもできる。還元剤としては、たとえば、(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられる。

【0030】重合は、静置重合であっても良く、攪拌重合でも良い。いずれの場合でも重合して製品とすることができる。また、静置重合と攪拌重合とを組み合わせたものでも良い。最も好ましい重合形態は静置重合であり、可溶分が少なく、吸液倍率の高い架橋重合体を得られ易い。静置重合の場合は、重合終了後に攪拌して架橋重合体の含水ゲルを解砕し、微細ゲルとするのが好ましい。

【0031】重合時のモノマー濃度については特に制限はないが、30~95重量%の範囲が好ましい。特に好ましい範囲は55~80重量%の範囲である。モノマー濃度が30重量%未満であると、ゲル解砕性がやや低下する傾向がある。また、95重量%を超えると、重合熱の除熱が困難な場合がある。このようにして得られた架橋重合体の含水ゲルは、必要に応じて、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜ニチオン酸塩、亜硝酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩等の含酸素還元性無機塩を添加し残留モノマーを低下させた後、乾燥される。乾燥温度としては、100~160℃が好ましい。特に好ましい温度は120~140℃である。100℃未満であると乾燥が不十分であり、160℃を超えると得られた架橋重合体の吸液倍率が低下する傾向がある。架橋重合体は熱劣化を受けることがあるので、減圧下または不活性ガス気流下での乾燥が好ましい。

【0032】乾燥された架橋重合体は、適宜、ハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機を用いて平均粒子径が数μm~数百μmに粉砕して使用するのが好ましい。数百μ

mを超えた場合、吸液速度が低くなる傾向がある。

【0033】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されない。特に限定のない限り「%」は「wt%」、「部」は「重量部」を示す。

—製造例1—

温度計を備えた容量2.5リットルの卓上型ジャケット付ニーダー（内面は3フッ化エチレンでライニング処理）に37%アクリル酸ナトリウム水溶液517.5部（32重量%）、メトキシポリエチレングリコール（EO付加モル数9モル）メタクリレート408.5部（68重量%）、イオン交換水261.5部および架橋剤としてポリエチレングリコール（EO付加モル数8モル）ジアクリレート（PEGDA-8）0.68部（対モノマー0.05モル%）を仕込んだ。

【0034】これをN₂気流下、攪拌しながらジャケットに40℃の温水を流して内容物を40℃に昇温した後、重合開始剤として10%2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩（V-50, 0.15モル%）水溶液11.8部を添加して10秒間攪拌した後、攪拌を停止した。（この場合、重合系のモノマー濃度は5.0%で曇点は42℃である。）

重合が開始して59分間でピーク温度69℃に到達した。次いで、ジャケット温度を80℃に上げて1時間熟成した。熟成終了後、ブレード回転数36rpmで10分間解砕した。ニーダーを反転し、含水ゲルを重合容器から取り出した。含水ゲルの重合容器への付着は全く認められなかった。また、含水ゲルの平均粒子径は1mmで極めて良好に解砕されていた。粒子径5mm以上の玉ゲルは全く認められなかった。

【0035】得られた微細な含水ゲルを熱風循環式乾燥機で120℃、4時間乾燥した。乾燥後、卓上簡易型粉碎机（協立理工（株）社製）を用いて粉碎し、架橋重合体（1）を得た。架橋重合体（1）の水分は4.5%であった。さらに、架橋重合体（1）の物性を以下の方法で測定した。吸液倍率は18.8、吸液速度は1.0、除湿指数は18.8、水可溶分は6.3%であった。

吸液倍率

ティーバッグに架橋重合体を秤取し、飽和塩化カルシウム水溶液（濃度：45重量%）に5時間浸漬した後の重量を測定し、下記の式に従って算出した。

【0036】吸液倍率 = (B - C) / A

A：秤取した架橋重合体の重量（g）

B：吸液後のティーバッグを含めた全重量（g）

C：空試験におけるティーバッグを含めた全重量（g）

吸液速度

容量100mlのガラスビーカーに飽和塩化カルシウム水溶液（濃度：45重量%）50gとスターラーチップ（長さ：4cm）を入れ、攪拌しながら架橋重合体粉

末20gを添加し、ゲル化するまでの時間（秒）を測定し、この時間（秒）の逆数を吸液速度とした。

除湿指数

上記で求めた架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積を除湿指数とした。

水可溶分

架橋重合体約1g（W1g）に蒸留水1000gを加えて、1時間攪拌し、攪拌後、16時間静置してゲルを沈降させた。ついで、その上澄み液を0.22μmの濾紙を用いて濾過し、50gの濾液を得る。得られた濾液50gを100ccの丸底フラスコに入れて、エバポレーターで約2gまで濃縮する。濃縮後、少量の蒸留水でフラスコ内壁を洗浄しながら、濃縮液をバイアルに移し、120℃で3時間乾固して、残渣重量（W2g）を求める。水可溶分は次式に従って算出される。

【0037】

水可溶分（%） = 2,000 × (W2 / W1)

—製造例2～5—

（メタ）アクリル酸エステル系単量体（A）と単量体（B）の仕込み組成比、重合開始剤量および重合開始温度を表1に示した値とした以外は、製造例1と同様にし、重合・乾燥を行い、架橋重合体（2）～（5）を得た。ゲル付着性・解砕性および物性を製造例1と同様に評価し、結果を表1および表2に示す。

【0038】—製造例6—

架橋剤としてメチレンビスアクリルアミドを用いた以外は製造例1と同様に架橋重合体（6）を得た。そのゲル付着性・解砕性および物性を製造例1と同様に評価し、結果を表1および表2に示す。

—製造例7—

製造例1で用いたのと同じ重合容器に、メトキシポリエチレングリコール（EO付加モル数5モル）アクリレート350部（73重量%）、アクリル酸ナトリウム94部、アクリル酸36部（アクリル酸ナトリウムとアクリル酸との合計量は27重量%）、トリメチロールプロパントリアクリレート0.89部（対モノマー0.114モル%）およびイオン交換水480部を仕込んだ。これをN₂気流下、攪拌しながらジャケットに20℃の温水を流して内容物を20℃に昇温した後、重合開始剤として過硫酸アンモニウム1.18部（0.3モル%）およびL-アスコルビン酸0.36部を添加し、30秒間攪拌した後、攪拌を停止した。（この場合、重合系のモノマー濃度は5.0%で曇点は23℃である。）直ちに重合が開始して50分間でピーク温度47℃に到達した。次いで、ジャケットの温度を80℃に上げて1時間熟成した。熟成終了後、ブレード回転数56rpmで10分間解砕した。ニーダーを反転し、含水ゲルを重合容器から取り出した。含水ゲルの重合容器への付着は全く認められなかった。また、含水ゲルの平均粒子径は1mmで極めて良好に解砕されていた。粒子径5mm以上の玉ゲル

は全く認められなかった。得られた含水ゲルを製造例 1 と同様に処理して架橋重合体 (7) を得た。そのゲル付着性・解砕性および物性を製造例 1 と同様に評価し、結果を表 1 および表 2 に示す。

【0039】—比較製造例 1—

モノマーの組成を表 3 および表 4 に示した比率とし、モノマー濃度 40%、重合開始温度 20℃とした以外は、製造例 1 と同様にして比較架橋重合体 (1) を得た。そのゲル付着性・解砕性および物性を製造例 1 と同様に評価し、結果を表 3 および表 4 に示す。

【0040】—比較製造例 2—

単量体として、アクリル酸ナトリウムのみを用い、モノマー濃度 30%、重合開始温度 30℃とした以外は、製

造例 1 と同様にして比較架橋重合体 (2) を得た。そのゲル付着性・解砕性および物性を製造例 1 と同様に評価し、結果を表 3 および表 4 に示す。

【0041】—比較製造例 3—

過硫酸アンモニウム 1.81 部の代わりに 0.5 部 (0.083 モル%) を用い、L-アスコルビン酸 0.36 部の代わりに 0.025 部を用い、重合開始温度を 80℃とした以外は、製造例 7 と同様にして比較架橋重合体 (3) を得た。そのゲル付着性・解砕性および物性を製造例 1 と同様に評価し、結果を表 3 および表 4 に示す。

【0042】

【表 1】

製造例	単量体 (A) の種類	単量体 (B) の種類	モノマー組成 (A)/(B) 重量比	架橋剤		重合開始剤種類 (wt%)	モノマー濃度 (%)	曇点 (℃)	重合開始温度 (℃)
				PEGDA 系 (wt%)	その他 (wt%)				
1	(a)	SA	68/32	PEGDA-8 (0.05)	無添加	V-50 (0.15)	50	42	40
2	(a)	SA	20/80	PEGDA-8 (0.05)	無添加	V-50 (0.30)	50	26	20
3	(a)	SA	40/60	PEGDA-8 (0.05)	無添加	V-50 (0.30)	50	31	25
4	(a)	SA	90/10	PEGDA-8 (0.05)	無添加	V-50 (0.15)	50	68	40
5	(a)	無添加	100/0	PEGDA-8 (0.05)	無添加	V-50 (0.15)	50	100 以上	60
6	(a)	SA	68/32	無添加	MBAA (0.05)	V-50 (0.15)	50	42	40
7	(b)	SA66.6 wt% AA33.4 wt%	73/27	無添加	TMPTA (0.114)	APS (0.3)	50	23	20

【0043】

【表 2】

【0044】

【表3】

製造例	ピーク時間 (分)	ピーク温度 (℃)	付着物の有無	溶解性		乾燥条件		架橋重合体の物性				
				平均粒径 (μ m)	玉の発生 の有無	温度 (℃)	時間 (hr)	水分 (%)	吸液 倍率	吸液 速度	除湿 指数	水可溶 分(%)
1	59	69	無	1	無	120	4	4.5	18.8	1.0	18.8	6.3
2	53	86	無	1	無	120	4	4.3	8.6	1.2	10.3	6.0
3	65	69	無	1	無	120	4	4.6	11.3	1.4	15.8	6.4
4	47	52	無	2	無	120	4	5.2	14.3	0.9	12.9	6.3
5	18	65	無	2	無	120	4	5.0	10.6	0.5	5.3	6.7
6	63	68	無	2	無	120	4	5.4	18.6	0.7	13.0	7.4
7	50	47	無	1	無	120	4	5.3	19.2	0.6	11.5	6.2

比較製造例	単量体(A)の種類	単量体(B)の種類	モノマー組成(A)/(B)重量比	架橋剤		重合開始剤種類(モル%)	モノマー濃度(%)	曇点(℃)	重合開始温度(℃)
				PEGDA系(モル%)	その他(モル%)				
1	(a)	SA	10/90	PEGDA-8(0.05)	無添加	V-50(0.15)	40	63	20
2	無添加	SA	0/100	PEGDA-8(0.05)	無添加	V-50(0.15)	30	なし	30
3	(b)	SA66.6モル% AA33.4モル%	73/27	無添加	TMPTA(0.114)	APS(0.083)	50	23	80

【0045】

【表4】

比較製造例	ピーク時間(分)	ピーク温度(℃)	付着の有無	溶解性		乾燥条件		架橋重合体の物性				
				平均粒径(mm)	玉の発生の有無	温度(℃)	時間(hr)	水分(%)	吸液倍率	吸液速度	除湿指数	水可溶分(%)
1	55	94	無	1	無	120	4	4.4	6.3	0.7	4.4	7.2
2	41	73	無	1	無	120	4	4.6	1.8	0.1	0.2	7.6
3	60	91	有少量	1	有少量	120	4	9.6	10.6	0.4	4.2	11.3

【0046】表1～4における(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)、単量体(B)、架橋剤および重合開始剤を以下に示す。

〔(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)〕

(a) : 一般式(1)で、 $R=CH_3$ 、 $X=エチレンオキサイド$ 、 $n=9$ 、 $Y=OCH_3$

(b) : 一般式(1)で、 $R=H$ 、 $X=エチレンオキサイド$ 、 $n=5$ 、 $Y=OCH_3$

〔単量体(B)〕

SA : アクリル酸ナトリウム

AA : アクリル酸

〔架橋剤〕

PEGDA-8 : ポリエチレングリコール(EG 8モル付加)ジアクリレート

MEAA : メチレンビスアクリルアミド

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

〔重合開始剤〕

V-50 : 2, 2'-アゾビス(2-アミジプロパン)塩酸塩

APS : 過硫酸アンモニウム

上記で合成した比較架橋重合体(1)～(3)のほか、以下の比較例で使用する比較架橋重合体(4)～(9)を準備した。

10. 【0047】比較架橋重合体(4)は、酢酸ビニルとマレイン酸モノメチルとの架橋重合体であり、酢酸ビニル/マレイン酸モノメチル=99.5/0.5(モル比)、ケン化度7モル%である。比較架橋重合体(5)は、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド架橋重合体である。

【0048】比較架橋重合体(6)は、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの架橋重合体であり、アクリルアミド/アクリル酸ナトリウム=7/3(モル比)である。比較架橋重合体(7)は、酢酸ビニルとアクリル酸との架橋重合体であり、酢酸ビニル/アクリル酸=92/8(モル比)、ケン化度95モル%である。

20. 【0049】比較架橋重合体(8)は、イソブチレンとマレイン酸との架橋重合体であり、イソブチレン/マレイン酸=1/1(モル比)である。比較架橋重合体(9)は、デンプン系架橋重合体(日産化学社製 WAS)である。上記の比較架橋重合体(4)～(9)について、製造例1と同様にして、吸液倍率、吸液速度および除湿指数を求めた。結果を表5に示す。

【0050】

30. 【表5】

比較架橋重合体	吸液倍率	吸液速度	除湿指数
4	8.6	0.4	3.4
5	3.3	1.0	3.3
6	2.3	1.5	3.5
7	9.3	0.4	3.7
8	3.2	0.8	2.8
9	10.3	0.4	4.1

【0051】—実施例1—

無水塩化カルシウム(関東化学株式会社製、試薬特級)100重量部に対して、製造例1で得られた架橋重合体(1)を25重量部秤取りし、均一に混合し、除湿材組成物を得た。得られた除湿材組成物について、以下の方法で、除湿材性能として24時間後の重量増加量および液

【0052】不織布（エルタスE-1025、旭化成株式会社製、材質ポリエステル）を裁断して得られた片面が5cm×5cmの袋（重さ約0.1g）に上記除湿材組成物を無水塩化カルシウム換算で5g（除湿材組成物として6.25g）を入れた。このポリエステル製袋は水分は透過するが、固形物は透過しない。従って、液化した除湿材は透過する。この除湿材組成物が入ったポリエステル製袋を予め湿度80%、温度30℃に調節した恒温・恒湿室に吊るし、24時間経過後の重量を測定し、次式に従って除湿材組成物の重量増加量を算出した。

【0053】重量増加量（g）=A-B-C

A：24時間経過後の袋込みの除湿材組成物の重量（g）

B：恒温・恒湿室に入れる前の除湿材組成物の重量（g）（=6.25g）

C：恒温・恒湿室に入れる前の袋の重量（g）

なお、恒温・恒湿室内では、吊るされた除湿材組成物の下にビーカーを置いて、液たれ量（g）を測定した。結果を表6に示す。

【0054】-実施例2～7-

実施例1で架橋重合体（1）をそれぞれ架橋重合体（2）～（6）に変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表6に示す。

-実施例8-

実施例1で架橋重合体（1）の使用量を15重量部に変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重

量増加量および液たれ量を測定した。結果を表6に示す。

【0055】-実施例9-

実施例1で架橋重合体（1）の使用量を100重量部に変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表6に示す。

-実施例10-

実施例1で無水塩化カルシウムを塩化マグネシウムに変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表6に示す。

【0056】-実施例11-

実施例1で無水塩化カルシウムを塩化リチウムに変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表6に示す。

-比較例1～9-

実施例1で架橋重合体（1）をそれぞれ比較架橋重合体（1）～（9）に変更した以外は、実施例1と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表7に示す。

【0057】-比較例10-

比較例7で比較架橋重合体（7）の使用量を50重量部に変更した以外は、比較例7と同様にし、24時間後の重量増加量および液たれ量を測定した。結果を表7に示す。

【0058】

【表6】

19

20

実施例	潮解性無機物質		架橋性重合体		除湿材性能 (24時間後)	
	種 類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	重量増加量 (g)	液たれ量 (g)
1	塩化カルシウム	100	1	25	9.8	0.0
2	塩化カルシウム	100	2	25	9.7	0.2
3	塩化カルシウム	100	3	25	9.8	0.0
4	塩化カルシウム	100	4	25	9.7	0.1
5	塩化カルシウム	100	5	25	9.3	0.6
6	塩化カルシウム	100	6	25	9.7	0.1
7	塩化カルシウム	100	7	25	9.7	0.1
8	塩化カルシウム	100	1	15	9.2	0.6
9	塩化カルシウム	100	1	100	9.4	0.0
10	塩化マグネシウム	100	1	25	11.5	0.0
11	塩化リチウム	100	1	25	12.0	2.4

【0059】

【表7】

比較例	潮解性無機物質		比較架橋重合体		除湿材性能 (24時間後)	
	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	重量増加量 (g)	液たれ量 (g)
1	塩化カルシウム	100	1	25	8.5	1.2
2	塩化カルシウム	100	2	25	-2.9	15.2
3	塩化カルシウム	100	3	25	8.2	1.6
4	塩化カルシウム	100	4	25	6.0	3.6
5	塩化カルシウム	100	5	25	6.9	4.4
6	塩化カルシウム	100	6	25	6.8	3.8
7	塩化カルシウム	100	7	25	4.4	6.4
8	塩化カルシウム	100	8	25	2.3	8.6
9	塩化カルシウム	100	9	25	8.4	1.5
10	塩化カルシウム	100	7	50	8.7	3.9

【0060】24時間後の重量増加量および液たれ量について、本発明の架橋重合体と比較架橋重合体を比べると、架橋重合体は、重量増加量、液たれ量のいずれについても比較架橋重合体よりも格段優れた除湿材性能を有している。

【0061】

【発明の効果】本発明の除湿材組成物は、潮解性無機物質100重量部と架橋重合体10～100重量部とを含み、飽和塩化カルシウム水溶液に対する前記架橋重合体の吸液倍率と吸液速度との積で定義される除湿指数が5以上であるため、吸液倍率および吸液速度等の保水性能に優れる。

【0062】前記架橋重合体が一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)20～100

0重量%と、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体(A)と共重合可能な単量体(B)80～0重量%とからなる単量体成分を重合して得られる重合体であると、吸液倍率および吸液速度等の保水性能が一層優れるようになり、しかも容易に入手できる。

【0063】前記架橋重合体が架橋剤としてポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを併用して前記単量体成分を重合して得られる重合体であると、吸液速度が速く、除湿指数の高い架橋重合体を得られる。前記架橋重合体が重合系の曇点未満の温度で重合を開始して得られる重合体であると、架橋重合体を効率的に製造することができ、その架橋重合体は、吸液倍率および除湿指数が高く、耐塩性に優れ、しかも、可溶分含量が少なく、安全性が高い。